

強誘電体  $TGS_e$ ,  $DTGS_e$  の結晶構造解析と相転移

山田 光俊

[序 論]

セレン酸グリシン  $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SeO_4$  ( $TGS_e$ ) は硫酸グリシン ( $TGS$ ) と同様な結晶構造を持つ強誘電体である。 $TGS$  は order-disorder 型で 2 次相転移を示す代表的強誘電体として知られ多くの実験的研究がなされている。一方  $TGS_e$  は  $TGS$  と類似な性質を示すと考えられてきたが、自発分極、誘電率の温度依存性等  $TGS$  とは異なる興味あるふるまいを示すことも知られるようになった。例えば  $TGS_e$  で重水素置換をした場合、置換率  $x$  が増加すると、相転移の次数が 2 次から 1 次が変わるが、 $TGS$  ではそのような変化はおこらない。自発分極の飽和値は  $TGS$  より  $TGS_e$ 、さらに  $DTGS_e$  ( $x \approx 0.95$ ) のほうがより大きい。

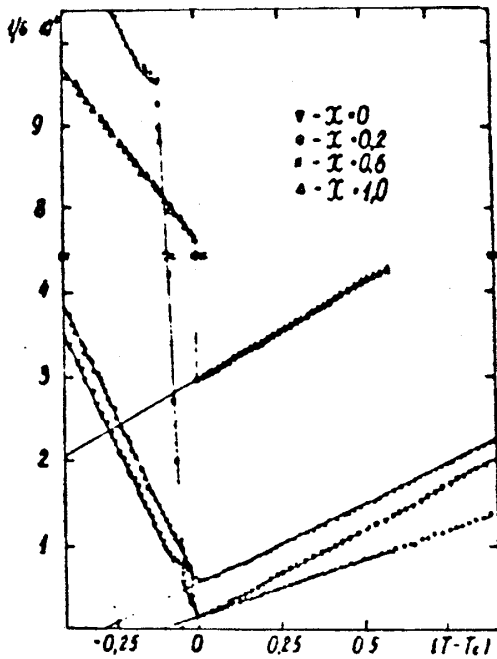


Fig. 1. <sup>1)</sup>

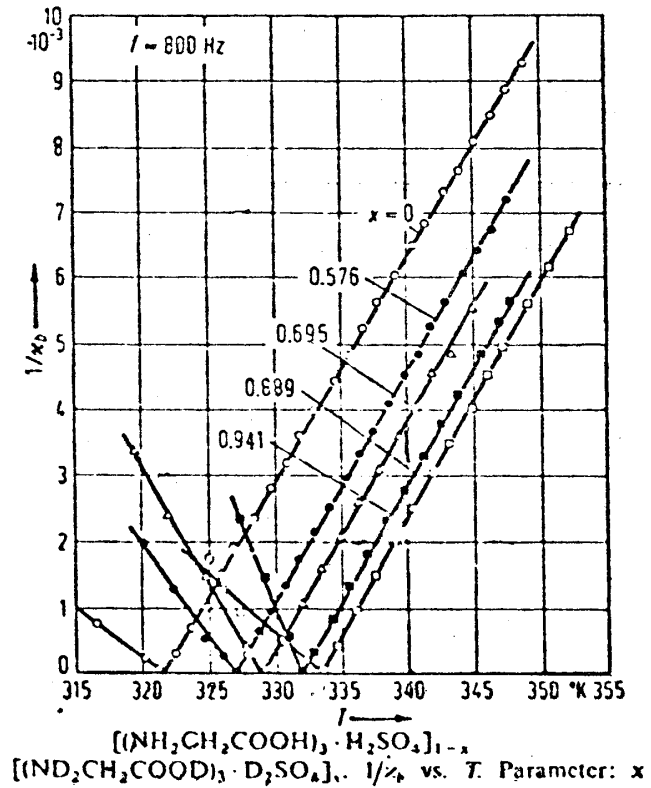


Fig. 2. <sup>2)</sup>

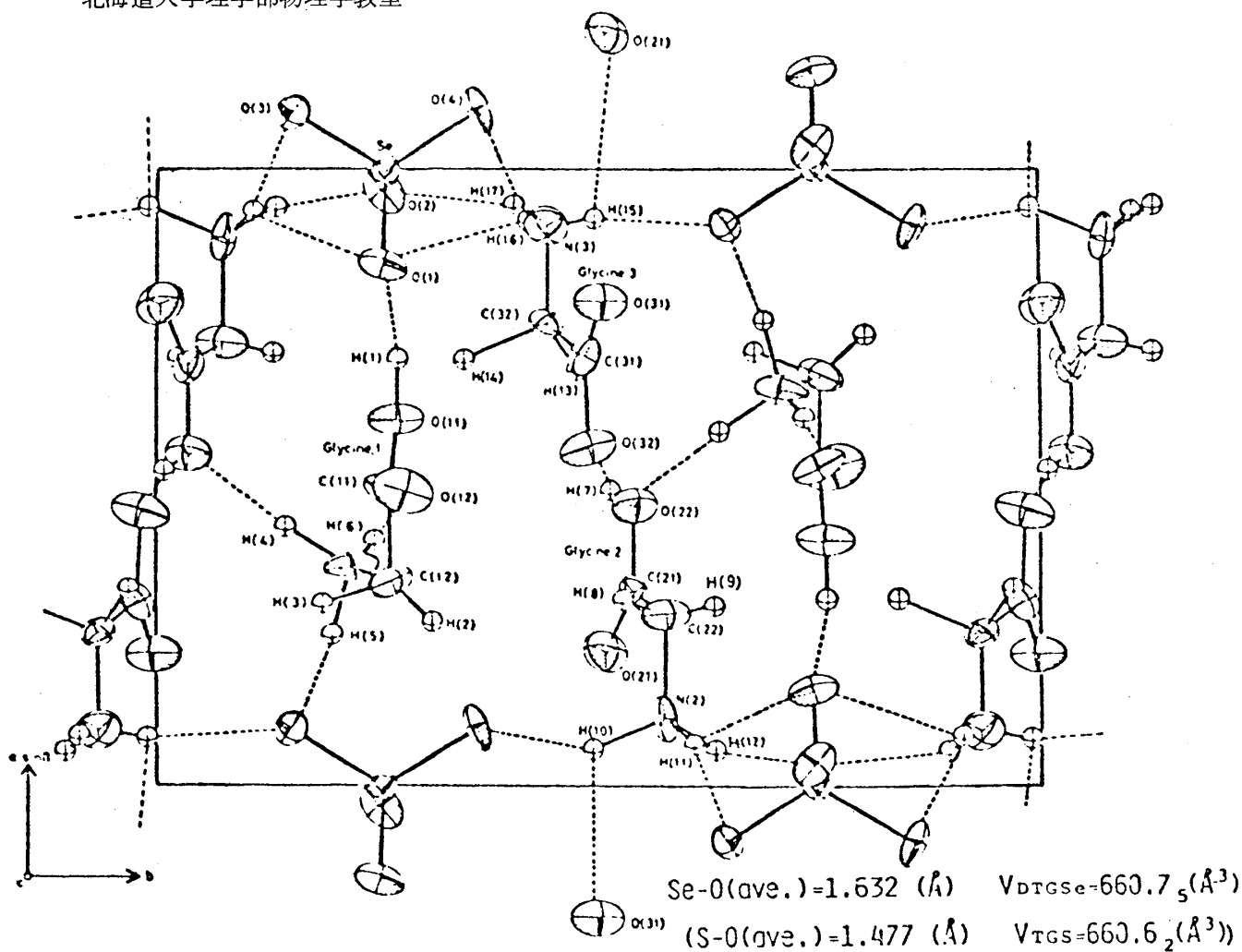


Fig. 3 DTGSe in ferroelectric phase  
([001] projection of the structure)

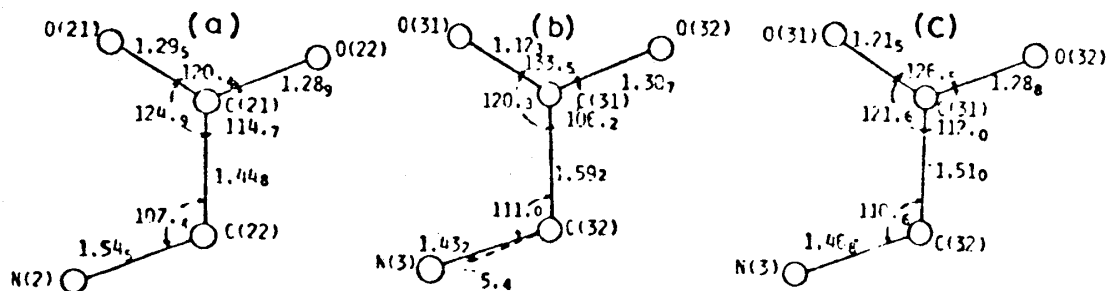


Fig. 4 Glycine 2 and 3 of DTGSe  
Bond lengths (Å) and angles (deg.) In the Glycine molecule:  
(a) Glycine 2, (b) Glycine 3 in ferroelectric phase,  
(c) Glycine 3 in paraelectric phase.

## [目 的]

以上の巨視的性質の差異はそれらの結晶構造にもあらわれていると思われるので、TGSe, DTGSe の結晶構造解析を行ない、TGS との違いが結晶構造ではどこにあるのかを調べるのが本研究の目的である。

## [実 験]

TGSe の常誘電相, DTGSe の常誘電相, 強誘電相の結晶構造解析を行った。測定温度はそれぞれ 24℃, 37℃, 21℃ である。反対強度の測定は四軸型自動回折計を用い、測定を 2 度以上繰り返すことにより、測定誤差を少なくした。試料は球状にし、吸収補正を行ない、系統誤差を減少させた。

## [結 果]

Fig. 3 は DTGSe の構造解析の結果得られた強誘電相の結晶構造の c 軸投影図である。およその構造は TGS の強誘電相と同じであるがいろいろな点で違いが見られる。DTGSe と TGS の単体格子の体積は、ほとんど変わらないが、 $\text{SeO}_4$  四面体の Se-O 間の距離は TGS の  $\text{SO}_4$  四面体の S-O 間に比べ約 10% 大きい。そのためと思われるが、結晶を構成する各分子のパッキング構造、各分子自体の形状に以下のような影響が見られる。① 各分子間距離は接近している部分が多いが、逆に遠ざかっている部分もある。②  $\text{SeO}_4$  は  $\text{SO}_4$  に比べより正四面体からはずんでいる。③ Glycine 1 の平面性は TGS に比べより悪くなっている。④ Glycine 2 と Glycine 3 の相対応する原子間距離の差は TGS に比べて大きく、それらは互いにより変形している。(Fig. 4)

## [結 論]

① DTGSe の各分子の変形が TGS に比べて大きいことは、TGS と DTGSe の自発分極の大小関係と定性的に対応がつく。② 同じく変形が大きいことから分極が反転する時に要するエネルギーは DTGSe のほうが TGS より大きいと考えられ、誘電的性質の差異の原因の 1 つがここにあると推測される。その他本研究により、③ DTGSe の常誘電相の構造は強誘電相の平均構造であること、④ DTGSe と TGSe の常誘電相の構造を比較すると重水素効果と思われる差違が見られる等が明らかになった。

## Reference

- 1) L. A. Shuvalov, A. I. Barnov, A. M. Shirokov and V. P. Konstantinova *Ferroelectrics* Vol. 14 (1976) 699
- 2) Brezina, B., Smutny, F.: *Czech. J. Phys.* **B18** (1968) 393